

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-047400

(43)Date of publication of application : 12.02.2004

(51)Int.Cl.

H01B 1/06
C08F 2/00
C08F 2/44
C08F 26/06
C08J 5/18
H01M 10/40
// H01M 8/02
H01M 8/10
C08L101:00

(21)Application number : 2002-236726

(71)Applicant : UNO KEIICHI

(22)Date of filing : 10.07.2002

(72)Inventor : UNO KEIICHI

(54) IONIC RESIN SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ionic sheet with excellent ion conducting property without leaking liquid, usable for a solid electrolyte film of a battery and capacitor.

SOLUTION: For a sheet shaped resin compound in which, ionic compound is impregnated, composed of ionic compound (A) containing salt structure composed of specific ammonium cation and specific anion, and monomer (B) with a structure common to the cation structure and/or anion structure of (A), having polymerizable functional group, the monomer (B) contained in the sheet shaped resin compound or on the surface thereof, is polymerized to have a large molecular weight.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-47400

(P2004-47400A)

(43) 公開日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H 01 B 1/06	H 01 B 1/06 A	4 F 071
C 08 F 2/00	C 08 F 2/00 C	4 J 011
C 08 F 2/44	C 08 F 2/44 B	4 J 100
C 08 F 26/06	C 08 F 26/06	5 G 301
C 08 J 5/18	C 08 J 5/18 C E R	5 H 026
審査請求 未請求 請求項の数 1 書面 (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2002-236726 (P2002-236726)
 (22) 出願日 平成14年7月10日(2002.7.10)

(71) 出願人 598052920
 宇野 敬一
 滋賀県滋賀郡志賀町小野水明二丁目24番
 地の7
 (72) 発明者 宇野 敬一
 滋賀県滋賀郡志賀町小野水明二丁目24番
 地の7
 Fターム(参考) 4F071 AA15 AA26 AA37 AC14 AE15
 AF37 AG12 AH15 BA02 BB12
 BC02 BC17
 4J011 CA01 CA08 CA09 CB00 CC01
 CC02 PA43 PB27 PC02 PC08
 4J100 AQ12P AQ19P AQ25P AQ26P BA59P
 BB18P BC73P CA01 DA56 FA03
 FA17 JA45
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン性樹脂シート

(57) 【要約】

【目的】 電池やキャパシターの固体電解質膜に用い得る、漏液性がなく、イオン伝導性に優れたイオン性樹脂シートを提供することである。

【構成】 特定のアンモニウムカチオンと特定のアニオンから成る塩構造を含有するイオン性化合物(A)、Aと共通のカチオン構造又は／およびアニオン構造を有し、且つ重合性官能基を有する単量体(B)からなるイオン性化合物が含浸されたシート状樹脂成形物中および表面に存在する単量体(B)を重合し、高分子量化されていることを特徴とする樹脂シートである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 I 群から選ばれた少なくとも 1 つのアンモニウムカチオンと下記 I I 群から選ばれた少なくとも 1 つのアニオンから成る塩構造を含有する化合物を (A)、A と共通のカチオン構造又は／およびアニオン構造を有し、且つ重合性官能基を含有する単量体を (B) とするとき、A/B (重量比) = 99.9/0.1 ~ 0/100 からなるイオン性化合物が含浸されているシート状樹脂成形物中および表面の単量体 B を重合させて得られることを特徴とするイオン性樹脂シート。

(I 群) ピロリウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピラゾリウムカチオン、ベンズイミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、インドリウムカチオン、カルバゾリウムカチオン、キノリニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン、ピペラジニウムカチオン、アルキルアンモニウムカチオン (但し、炭素数 1 ~ 30 のアルキル)

10

(いずれも、N および／又は環が炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基で置換されているものを含む)

(I I 群) BF_4 、 PF_6 、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CO}_2$ (但し n は 1 ~ 4 の整数)、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ (但し n は 1 ~ 4 の整数)、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2-\text{N}-\text{COCF}_3$ 、 RSO_3 (R は脂肪族基)、 ArSO_3 (Ar は芳香族基)、 $\text{R}-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3$ (R は脂肪族基)、 $\text{ArSO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3$ (Ar は芳香族基)

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はイオン性樹脂シートに関し、これから得られるイオン伝導性の固体電解質膜はリチウムイオン電池、燃料電池、キャパシターなどの電解質としての応用が期待されるものである。

【0002】

【従来の技術】携帯用情報機器の発展や地球環境・エネルギー問題への対応を背景に電池やキャパシターなどが脚光を浴びている。これら電池やキャパシターに必須の構成成分としてイオン伝導性の電解質が用いられている。現在は液体の電解液にイオン性の低分子塩を溶解した電解質溶液が主に用いられている。また、エーテル系、アクリル系、フッ素系の直鎖ポリマーあるいは架橋されたポリマーに電解質溶液を多量に含ませたゲル状の電解質もある。いずれも、機械的特性、絶縁特性を付与するために、不織布や孔空きフィルムなどのシート状樹脂成形物に多量の電解質溶液を含浸させた状態で用いられている。

30

【0003】しかしながら、従来の液状電解液型は勿論、ゲル型においても、電池が破損したとき、危険な電解液が漏出する点が問題となっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記の電解液の漏出がなく、電池やキャパシターの電解質として用い得る様なイオン伝導性を有する電解質を得ようとするのが、本発明が解決しようとする課題である。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、下記 I 群から選ばれた少なくとも 1 つのアンモニウムカチオンと下記 I I 群から選ばれた少なくとも 1 つのアニオンから成る塩構造を含有する化合物を (A)、A と共通のカチオン構造又は／およびアニオン構造を有し、且つ重合性官能基を含有する単量体を (B) とするとき、A/B (重量比) = 99.9/0.1 ~ 0/100 からなるイオン性化合物が含浸されているシート状樹脂成形物中および表面の単量体 B を重合させて得られることを特徴とするイオン性樹脂シートを用いる。

40

(I 群) ピロリウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピラゾリウムカチオン、ベンズイミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、インドリウムカチオン、カルバゾリウムカチオン、キノリニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン、ピペラジニウムカチオン、アルキルアンモニウムカチオン (但し、炭素数 1 ~ 30 のアルキル)

50

(いずれも、Nおよび／又は環が炭素数1～10の炭化水素基で置換されているものを含む)

(I I群) BF_4 , PF_6 , $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CO}_2$ (但しnは1～4の整数), $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ (但しnは1～4の整数), $(\text{FSO}_2)_2\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$, $\text{CF}_3\text{SO}_2-\text{N}-\text{COCF}_3$, RSO_3 (Rは脂肪族基), ArSO_3 (Arは芳香族基), $\text{R}-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3$ (Rは脂肪族基), $\text{ArSO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3$ (Arは芳香族基)

【0006】

【発明の実施の形態】本発明について更に詳しく説明する。

本発明において用いる化合物(A)および単量体(B)は、特定のアンモニウムカチオン (以下そのN原子または／および環が炭素数1～10炭化水素基で置換されているものを含む)と特定のアニオンから成る塩構造を含有する。

【0007】アンモニウムカチオンとしては、基本骨格として示せば、ピロリウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピラゾリウムカチオン、ベンズイミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、インドリウムカチオン、カルバゾリウムカチオン、キノリニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン、ピペラジニウムカチオン、アルキルアンモニウムカチオン (但し、炭素数1～30のアルキル)で、いずれも、N原子および／又は環が炭素数1～10の炭化水素基で置換されているものを含む。置換される炭化水素基は炭素数1～10の炭化水素基であり、好ましくは炭素数1～8の炭化水素基である。但し、不飽和基などの重合性基を含む炭化水素基の場合は重合前の単量体における置換基の炭素数を指す。

【0008】これら特定のアンモニウムカチオンは、これら以外のアンモニウムカチオンに比し、耐熱性、耐還元性に優れ、電気化学窓が広くとれ、電池やキャパシターに用いるために好ましい。特に好ましいアンモニウムカチオン種としては、重合前の形で示せば1-ビニル-3-アルキルイミダゾリウムカチオン、4-ビニル-1-アルキルピリジニウムカチオン、1-アルキル-3-アリルイミダゾリウムカチオン、1-(4-ビニルベンジル)-3-アルキルイミダゾリウムカチオン、1-(ビニルオキシエチル)-3-アルキルイミダゾリウムカチオン、1-ビニルイミダゾリウムカチオン、1-アリルイミダゾリウムカチオン、N-アリルベンズイミダゾリウムカチオン、1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ベンズイミダゾリウムカチオンなどを挙げる事が出来る (但し、アルキルは炭素数1～10のアルキル基である)。

【0009】本発明において、アンモニウムカチオンと塩構造を形成する特定のアニオン種は次に示す通りである。

BF_4 , PF_6 , $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CO}_2$ (但しnは1～4の整数), $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ (但しnは1～4の整数), $(\text{FSO}_2)_2\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$, $\text{CF}_3\text{SO}_2-\text{N}-\text{COCF}_3$, RSO_3 (Rは脂肪族基), ArSO_3 (Arは芳香族基), $\text{R}-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3$ (Rは脂肪族基), $\text{ArSO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3$ (Arは芳香族基)

これら特定のアニオン種は耐熱性、耐酸化性に優れ、電池やキャパシターに用いるために好ましい。

【0010】特に好ましいアニオン種としてはビスー| (トリフルオロメチル) スルフォニル| アミドアニオン, 2, 2, 2-トリフルオロ-N- (トリフルオロメチルスルフォニル) アセトアミドアニオン, ビスー| (ペンタフルオロエチル) スルフォニル| アミドアニオン, ビスー| (フルオロ) スルフォニル| アミドアニオン, テトラフルオロボレートアニオン, トリフルオロメタンスルフォネートアニオン, アルキル置換ジフェニルエーテルスルフォネートアニオン (炭素数1～30のアルキル基), アリルスルフォネートアニオン, p-スチレンスルフォネートアニオンなどを挙げる事が出来る。

【0011】単量体(B)に含まれる重合性官能基としてビニル基, アクリル基, メタクリル基, アリル基などの炭素-炭素不飽和基, エポキシ基, オキセタン基などの環状アルコキシド基やイソシアネート基, 水酸基, カルボキシル基などを例示できる。

【0012】これら特定のカチオンと特定のアニオンから成る塩構造および重合性官能基を含む単量体 (B) としてイミダゾリウムアリルスルフォネート、ベンズイミダゾリウムアリルスルフォネート、1-アルキルイミダゾリウムアリルスルフォネート (但し、アルキルはC1~C10)、1-アルキルイミダゾリウムp-スチレンスルフォネート (但し、アルキルはC1~C10)、イミダゾリウムp-スチレンスルフォネート、ベンズイミダゾリウムp-スチレンスルフォネート、1-ビニル-3-アルキルイミダゾリウムp-メチルフェニルスルフォネート (但し、アルキルはC1~C10)、1-ビニル-3-アルキルイミダゾリウムビス- (トリフルオロメチル) スルフォニル アミド (但し、アルキルはC1~C10)、1-ビニル-3-アルキルイミダゾリウムテトラフルオロボレート (但し、アルキルはC1~C10)、4-ビニル-1-アルキルピリジニウムビス- (トリフルオロメチル) スルフォニル アミド (但し、アルキルはC1~C10)、4-ビニル-1-アルキルピリジニウムテトラフルオロボレート (但し、アルキルはC1~C10)、1- (4-ビニルベンジル) -3-アルキルイミダゾリウムビス- (トリフルオロメチル) スルフォニル アミド (但し、アルキルはC1~C10)、1- (4-ビニルベンジル) -3-アルキルイミダゾリウムテトラフルオロボレート (但し、アルキルはC1~C10)、1-グリシジル-3-アルキルイミダゾリウムビス- (トリフルオロメチル) スルフォニル アミド (但し、アルキルはC1~C10)、1-グリシジル-3-アルキルイミダゾリウムテトラフルオロボレート (但し、アルキルはC1~C10)、N-ビニルカルバゾリウムテトラフルオロボレートなどを例示出来る。

【0013】更に、上記単量体 (B) と共重合可能な重合性官能基を2個以上含む単量体、例えばジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジアリルジメチルアンモニウムビス- (トリフルオロメチル) スルフォニル アミド、ジアリルジメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、2, 2-ビス (グリシジロキシフェニル) プロパン、などをBに対して0.5~10モル%併用しても差し支えない。

【0014】本発明における特定の前記塩構造を含有する化合物 (A)、およびAと共通のカチオン構造又は/およびアニオン構造を有し、且つ重合性官能基を含有する単量体 (B) を、 A/B (重量比) = $99.9/0.1 \sim 0/100$ の範囲で用いる。 A/B (重量比) が $99.9/0.1$ を超えると液の漏出を防止するのが困難になる。 A/B は $0/100$ でもよいが、イオン伝導性を改善し、また電極との密着性向上、充放電に伴う電極の膨張・収縮を吸収するためにも、 A/B は $20/80 \sim 50/50$ の範囲が好ましい。なおAと共通のカチオン構造又は/およびアニオン構造とは、重合性官能基を含む置換基を除いた部分の塩構造がAのカチオン構造又は/およびアニオン構造と同等という意味である。

【0015】次に、 A/B (重量比) = $99.9/0.1 \sim 0/100$ からなるイオン性化合物が含浸されているイオン性樹脂シートについて説明する。イオン性化合物が含浸されているイオン性樹脂シートを製造するには、大きく分けると次の二つの方法がある。第一の方法は、予めシート状の樹脂成形物を作っておき、それにイオン性化合物を含浸する方法、第二はイオン性化合物と樹脂の混合物からシート状成形物を作る方法である。

【0016】第一の方法において用いるシート状樹脂成形物とは、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリスチレンなどのビニル系ポリマー、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどのポリスルホン系ポリマー、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンなどのポリエーテルケトン系ポリマー、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミドなどのポリイミド系ポリマー (いずれも共重合ポリマーを含む) のシート状樹脂成形物である。シート状樹脂成形物とは繊維編織物や不織布、多孔質フィルムやシート類、孔のないフィルムやシート類であり、厚さ $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の不織布や多孔質フィルムである。その不織布の透気

度 (J I S - 1 0 9 6 による) は $5 \sim 40 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{sec}$, 多孔質フィルムの孔径は $0.05 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$, 好ましくは $0.05 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$, 気孔率は $20\% \sim 80\%$, 好ましくは $35\% \sim 60\%$ である。これらのシート状樹脂成形物は既存の製法, 設備で製造でき, 又市販品を利用出来る。

【0017】第二の方法は, イオン性化合物と樹脂および場合により溶剤を混合しておき, それをシート状に成形することによって製造することが出来る。シート状樹脂成形物の製法としては溶融製膜, 溶液キャスト法, 溶液コーティング法などが適用でき, 得られるシートを更に, 延伸, 熱処理などを行うことも出来る。

【0018】次いで, イオン性化合物が含浸されたシート状樹脂成形物中および表面に存在する重合性官能基を含有する単量体 (B) を重合させ高分子量化させる。高分子量化は, イオン性化合物混合物が漏液しない程度に増粘しておれば良く, 特に分子量で規制する必要はないが, 5000 以上 50000 程度であれば良い。 10

【0019】単量体 (B) を重合させるためには, 単量体と共に重合開始剤も予め含浸させたシート状樹脂成形物を加熱すれば良い。重合性官能基が炭素-炭素不飽和基である場合, 重合開始剤としては, ベンゾイルパーオキサイド, ジクミルパーオキサイド, ジ-tert-ブチルパーオキサイド, 1, 1-ビス (tert-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン, キュメンハイドロパーオキサイドなどのパーオキサイド類, 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル, 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) などのアゾビス化合物, 過硫酸アンモニウムなどの無機系開始剤などを挙げることが出来る。

重合開始剤の使用量は, 通常重合性単量体の総重量に対して $0.1 \sim 10\%$, 好ましくは $1 \sim 5\%$ である。 20

【0020】単量体 (B) を重合させるために電子線などの放射線を照射することも出来る。この場合, シート状樹脂成形物自体の架橋反応や単量体のシート状樹脂成形物へのグラフト反応も期待でき, 好ましい態様である。照射はイオン性化合物の含浸前 (後重合法) でも, 含浸後でも良く, 照射量は $0.1 \sim 50 \text{ Mrad}$, 好ましくは $1 \sim 20 \text{ Mrad}$ である。

【0021】本発明においてイオン伝導性を向上させるために他の低分子量のイオン性化合物を混合させることは好ましい態様のひとつである。勿論この場合, 溶液中で低分子イオン性化合物を混合しておくことが好ましい。

【0022】本発明で用いる低分子 (以下, 高分子に対して使用しており, 通常, 分子量 1000 以下を指す) のイオン性化合物について説明する。本発明のイオン性樹脂シートをリチウムイオン二次電池の電解質として用いるために, リチウムイオンを生成する低分子イオン性化合物を併用する。 30

リチウムイオンを生成する低分子イオン性化合物として, 例えば, 次の様な化合物を挙げることが出来る。即ち, LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 。

【0023】本発明において, 更にエチレンカーボネート, プロピレンカーボネート, γ -ブチロラクトン, スルフォラン, 1, 2-ジメトキシエタン, テトラヒドロフラン, 1, 3-ジオキソラン, ジメチルカーボネート, ジエチルカーボネート, メチルエチルカーボネート, アセトニトリルなどの溶媒, 又はこれらの混合溶媒を可塑剤として併用することも出来る。 40

【0024】

【実施例】以下に本発明について, 実施例, 及び比較例を挙げて, 具体的に説明するが, 実施例によって本発明が限定されるものではない。

実施例, 比較例中の測定は下記の方法によって行った。

イオン伝導率: 電極面積 0.95 cm^2 の白金電極間に試料を挟み, 室温, $65\% \text{ RH}$ で, 交流インピーダンス法 (0.1 V , 周波数 $1 \text{ Hz} \sim 10 \text{ MHz}$) により膜抵抗を測定し, イオン伝導率を算出した。

釘刺し試験: イオン性樹脂シートに直径 3 mm の釘を刺し込み, 引き抜いて, 液の漏出を観察した。

また実施例中で合成した化合物はIRスペクトル、NMRスペクトルで同定した。

【0025】(実施例1) 1-メチルイミダゾール16.4 gr (0.2 mol) を100 mlの1, 1, 1-トリクロロエタンに溶解し、激しく攪拌しながら、n-ブチルブロマイド27.4 gr (0.2 mol) を50 mlの1, 1, 1-トリクロロエタンに溶解した溶液を1時間かけて滴下後、更に2時間還流させながら反応させた。反応液を分液分離し、各50 mlの1, 1, 1-トリクロロエタンで2回洗浄後、70℃、0.1 mmで1時間、乾燥し、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロマイド(BMIBr)を単離した。

カリウムビスー{(トリフルオロメチル)スルフォニル}アミド(KTF SI) 31.9 gr (0.1 mol) を100 mlの水に70℃で溶解し、50℃で攪拌しながら、上で得たBMIBr 21.9 gr (0.1 mol) を50 mlの水に溶解した溶液を15分で滴下・混合した。50℃で激しく攪拌しながら更に2時間、複分解反応を行った後、水層を分離除去した。生成物を各50 mlの水で2回洗浄した後、60℃、0.1 mmHgで2時間乾燥し、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビスー{(トリフルオロメチル)スルフォニル}アミド(BMITFSI)を得た。

同様に、1-メチルイミダゾール16.4 gr (0.2 mol) とアシルブロマイド24.2 gr (0.2 mol) とから1-アシル-3-メチルイミダゾリウムブロマイド(AMIBr)を合成、更にAMIBr 20.3 gr (0.1 mol) とKTF SI 31.9 gr (0.1 mol) とから1-アシル-3-メチルイミダゾリウムビスー{(トリフルオロメチル)スルフォニル}アミド(AMITFSI)を合成した。

次に、上記に合成したBMITFSI 5 gr, AMITFSI 5 gr, 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2 gr, LiN(SO₂CF₃)₂ (LiTFSI) 2 gr, をテトラヒドロフラン10 grに溶解した溶液(I)を調整した。

溶液Iを市販のポリエチレン製の微多孔膜(27 μm, 気孔率50%)に減圧含浸した後、テトラヒドロフランを室温、減圧で除去した。

本含浸シートを70℃で2時間加熱し、重合させた。このシートは釘刺し試験で漏液は認められず、イオン伝導率は 1.2×10^{-3} S/cmであった。

【0026】(比較例1) AMITFSIを用いない以外、実施例1と同様に含浸シートを作成し、釘刺し試験を行ったところ、漏液が認められた。

【0027】(実施例2) 実施例1と同様に、BMITFSI 7 gr, AMITFSI 3 gr, 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.15 gr, LiTFSI 2 grをテトラヒドロフラン10 grに溶解した溶液(II)を調整した。溶液IIを用い、実施例1と同様に、ポリエチレン製微多孔膜に含浸・重合させて得られたシートは釘刺し試験で漏液が認められず、イオン伝導率は 7.3×10^{-2} S/cmであった。

【0028】(実施例3) 1-メチルイミダゾール16.4 gr (0.2 mol) とエチルブロマイド21.8 gr (0.2 mol) を用い、実施例1と同様に、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムブロマイド(EMIBr)を合成した。更に、実施例1と同様に、EMIBr 19.1 gr (0.1 mol) とKTF SI 31.9 gr (0.1 mol) を用い、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビスー{(トリフルオロメチル)スルフォニル}アミド(EMITFSI)を合成した。

同様に、1-ビニルイミダゾール18.8 gr (0.2 mol) とエチルブロマイド21.8 gr (0.2 mol) とから、1-ビニル-3-エチルイミダゾリウムブロマイド(VEIBr)を合成、更にVEIBr 20.3 gr (0.1 mol) とKTF SI 31.9 gr (0.1 mol) とから1-ビニル-3-エチルイミダゾリウムビスー{(トリフルオロメチル)スルフォニル}アミド(VEITFSI)を合成した。

次に、ポリフッ化ビニリデン(エルフ アトケム社 KYNAR 301F) 15 grをメチルエチルケトン85 grに、80℃で4時間、加熱して溶解した。本溶液を厚さ3 mmのガラス板上にキャストし、室温でゆっくりと乾燥した。得られた気孔率55%のシートを上記で合成したEMITFSI 7 gr, VEITFSI 3 gr, 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.15 gr, LiTFSI 3 grをプロピレンカーボネート

10 gr に溶解した溶液 (I I I) に室温で浸漬し、含浸した。含浸シートを 100℃ で 48 時間、真空乾燥し、プロピレンカーボネートを除くと同時に V E I T F S I を重合させた。

得られた含浸シートは、釘刺し試験で漏液は認められず、イオン伝導率は $2.5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。

【0029】 (実施例 4) 1-ビニルイミダゾール 18.8 gr (0.2 mol) を 50 ml の水/エタノール (50/50) に溶解し、攪拌しながらビス- (トリフルオロメチル) スルフォニル- アミド (H T F S I) 56.2 gr (0.2 mol) を 50 ml の水/エタノール (50/50) に溶解した溶液に滴下・混合した。更に 50℃ で 2 時間攪拌後、水/エタノールを減圧で溜去させ、1-ビニルイミダゾリウムビス- (トリフルオロメチル) スルフォニル- アミド (V I T F S I) を得た。 10

次に、ポリエーテルスルホン (アモコポリマー社 R A D E L A-200A) 18 gr, 上記で合成した V I T F S I 12 gr, ベンゾイルパーオキサイド 0.6 gr をジメチルアセトアミド 100 ml に溶解し、厚さ 3 mm のガラス板上にキャストした。ガラス板をつけたまま、100℃ で 2 分、130℃ で 30 分、乾燥と同時に V I T F S I の重合を行った。

得られた 30 μm の膜は釘刺し試験で液の漏出はなく、イオン伝導率は $6.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0030】

【発明の効果】 以上に記述した通り、特定のカチオン構造と特定のアニオン構造からなる 20
イオン性の液体 (A) および、A と共通のカチオン構造又は/アニオン構造を有し、且つ重合性官能基を含有する単量体 (B) を樹脂シートに含浸させた後、単量体 (B) を重合させて高分子化する。生成する高分子はイオン性の液体と共通構造部分を有し、イオン性の液体と親和性が高く、よく吸収保持すると共に、単量体自体は重合し固化するため、液の漏出防止効果が発現する。重合後の樹脂シートは大量のイオン種を含有するため、イオン伝導性が高く、電池やキャパシターなどの電解質膜への応用が期待できる。

フロントページの続き(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 M 10/40

C 0 8 J 5/18

C E Z

5 H 0 2 9

// H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 10/40

B

H 0 1 M 8/10

H 0 1 M 8/02

P

C 0 8 L 101:00

H 0 1 M 8/10

C 0 8 L 101:00

F ターム (参考) 5G301 CA30 CD01

5H026 AA06 CX04 EE18

5H029 AJ15 AML6 HJ20

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成17年10月27日(2005.10.27)

【公開番号】特開2004-47400(P2004-47400A)
 【公開日】平成16年2月12日(2004.2.12)
 【年通号数】公開・登録公報2004-006
 【出願番号】特願2002-236726(P2002-236726)
 【国際特許分類第7版】

H 0 1 B 1/06
 C 0 8 F 2/00
 C 0 8 F 2/44
 C 0 8 F 26/06
 C 0 8 J 5/18
 H 0 1 M 10/40
 // H 0 1 M 8/02
 H 0 1 M 8/10
 C 0 8 L 101:00

【F I】

H 0 1 B	1/06	A
C 0 8 F	2/00	C
C 0 8 F	2/44	B
C 0 8 F	26/06	
C 0 8 J	5/18	C E R
C 0 8 J	5/18	C E Z
H 0 1 M	10/40	B
H 0 1 M	8/02	P
H 0 1 M	8/10	
C 0 8 L	101:00	

【手続補正書】

【提出日】平成17年7月8日(2005.7.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記I群から選ばれた少なくとも1つのアンモニウムカチオンと下記II群から選ばれた少なくとも1つのアニオンから成る塩構造を含有する化合物を(A)、Aと共通のカチオン構造又は／およびアニオン構造を有し、且つ重合性官能基を含有する単体を(B)とすると、A/B(重量比)=99.9/0.1~0/100からなるイオン性化合物が含浸されているシート状樹脂成形物中および表面の単体Bを重合させて得られることを特徴とするイオン性樹脂シート。

(I群) ピロリウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピラゾリウムカチオン、ベンズイミダゾリウムカチオン、ビリジニウムカチオン、インドリウムカチオン、カルバゾリウムカチオン、キノリニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン、ピペラジニウムカチオン、アルキルアンモニウムカチオン(但し、炭素数1~30のアルキル)

(いずれも、Nおよび／又は環が炭素数1~10の炭化水素基で置換されているものを含

む)

(I I 群) BF_4 , PF_6 , $\text{C}_n \text{F}_{2n+1} \text{CO}_2$ (但し n は 1~4 の整数), $\text{C}_n \text{F}_{2n+1} \text{SO}_3$ (但し n は 1~4 の整数), $(\text{FSO}_2)_2 \text{N} (\text{CF}_3 \text{SO}_2)_2 \text{N}$, $(\text{C}_2 \text{F}_5 \text{SO}_2)_2 \text{N}$, $(\text{CF}_3 \text{SO}_2)_3 \text{C}$, $\text{CF}_3 \text{SO}_2 - \text{N} - \text{COCF}_3$, RSO_3 (R は脂肪族基), ArSO_3 (Ar は芳香族基), $\text{R-SO}_2 - \text{N-SO}_2 \text{CF}_3$ (R は脂肪族基), $\text{ArSO}_2 - \text{N-SO}_2 \text{CF}_3$ (Ar は芳香族基)

【請求項 2】

イオン性化合物において、更に単量体 (B) と共重合可能な重合性官能基を 2 個以上有する単量体 (C) を単量体 (B) に対して 0.5 モル% 以上含有することを特徴とする請求項 1 記載のイオン性樹脂シート。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、下記 I 群から選ばれた少なくとも 1 つのアンモニウムカチオンと下記 I I 群から選ばれた少なくとも 1 つのアニオンから成る塩構造を含有する化合物を (A)、A と共通のカチオン構造又は / およびアニオン構造を有し、且つ重合性官能基を含有する単量体を (B) とするとき、A/B (重量比) = 99.9/0.1 ~ 0/100 からなるイオン性化合物が含浸されているシート状樹脂成形物中および表面の単量体 B を重合させて得られることを特徴とするイオン性樹脂シートを用いる。

(I 群) ピロリウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピラゾリウムカチオン、ベンズイミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、インドリウムカチオン、カルバゾリウムカチオン、キノリニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン、ピペラジニウムカチオン、アルキルアンモニウムカチオン (但し、炭素数 1~30 のアルキル)

(いずれも、N および / 又は環が炭素数 1~10 の炭化水素基で置換されているものを含む)

(I I 群) BF_4 , PF_6 , $\text{C}_n \text{F}_{2n+1} \text{CO}_2$ (但し n は 1~4 の整数), $\text{C}_n \text{F}_{2n+1} \text{SO}_3$ (但し n は 1~4 の整数), $(\text{FSO}_2)_2 \text{N} (\text{CF}_3 \text{SO}_2)_2 \text{N}$, $(\text{C}_2 \text{F}_5 \text{SO}_2)_2 \text{N}$, $(\text{CF}_3 \text{SO}_2)_3 \text{C}$, $\text{CF}_3 \text{SO}_2 - \text{N} - \text{COCF}_3$, RSO_3 (R は脂肪族基), ArSO_3 (Ar は芳香族基), $\text{R-SO}_2 - \text{N-SO}_2 \text{CF}_3$ (R は脂肪族基), $\text{ArSO}_2 - \text{N-SO}_2 \text{CF}_3$ (Ar は芳香族基)

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

本発明において、アンモニウムカチオンと塩構造を形成する特定のアニオン種は次に示す通りである。

BF_4 , PF_6 , $\text{C}_n \text{F}_{2n+1} \text{CO}_2$ (但し n は 1~4 の整数), $\text{C}_n \text{F}_{2n+1} \text{SO}_3$ (但し n は 1~4 の整数), $(\text{FSO}_2)_2 \text{N} (\text{CF}_3 \text{SO}_2)_2 \text{N}$, $(\text{C}_2 \text{F}_5 \text{SO}_2)_2 \text{N}$, $(\text{CF}_3 \text{SO}_2)_3 \text{C}$, $\text{CF}_3 \text{SO}_2 - \text{N} - \text{COCF}_3$, RSO_3 (R は脂肪族基), ArSO_3 (Ar は芳香族基), $\text{R-SO}_2 - \text{N-SO}_2 \text{CF}_3$ (R は脂肪族基), $\text{ArSO}_2 - \text{N-SO}_2 \text{CF}_3$ (Ar は芳香族基)

これら特定のアニオン種は耐熱性、耐酸化性に優れ、電池やキャパシターに用いるために好ましい。